第51卷 第1期 金属学报 Vol.51 No.1
2015年1月 第57-66页 ACTA METALLURGICA SINICA Jan. 2015 pp.57-66

激光冲击诱导的航空铝合金表层高熵结构及其抗蚀性*

罗新民[1] 王 翔[1] 陈康敏[1,2] 鲁金忠[3] 王 兰[1] 张永康[4]

1) 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013
2) 江苏大学分析中心, 镇江 212013
3) 江苏大学机械工程学院, 镇江 212013
4) 东南大学机械工程学院, 南京 210089

摘 要 用7075-T76航空铝合金进行激光冲击表层改性实验, 借助SEM和TEM分析冲击层的微观结构、表层获得的非晶/纳米晶复合材料高熵合金层的演变过程和成因及力学性能与抗腐蚀性能. 结果表明, 激光冲击的超高能量、超快过程导致的绝热剪切热效应诱导材料表层合金体系发生熵增效应及重新配分. 合金体系混合熵的增大促进组元间的混乱度增高, 弱化了杂质原子的不良作用. 激光冲击提供的外场能量促进熵的增量转化为合金中形成非晶态组织所需Gibbs自由能ΔG_{conf}的降低. 多组元铝合金在多次激光冲击强大的外场能量作用过程中, 各组元间按照Boltzmann定律自发重组, 动态析出的纳米晶组织则发挥过程中体系不平衡度的协调作用, 使所获高熵非晶组织更符合Boltzmann关系的热力学要求. 通过热力学自调整和微结构重组, 激光冲击层最终由非晶/纳米晶颗粒复合组成. 同时, 激光冲击的超高应变率诱导的强烈微观应力使时效析出相发生整体塑性形变, 产生平行分布的形变孪晶, 协同吸收激光冲击能量. 由于晶界强化消失和位错密度降低, 激光冲击主要体现为结构重组效应. 激光冲击表层的硬度在单次激光冲击后有所提高, 随冲击次数增加, 硬度逐步与基体硬度持平. 激光冲击造成的强烈形变可使铝合金表层内纳米晶尺寸减小至2~3 nm. 非晶态消除了在第二相周围的原电池腐蚀, 从而使航空铝合金7075-T76表面激光冲击所获非晶/纳米晶复合材料表层的抗腐蚀性能明显改善.

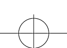
关键词 激光冲击, 航空铝合金, 表面改性, 高熵合金, 非晶, 纳米晶, 抗蚀性
中图法分类号 TG115 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)01-0057-10

SURFACE LAYER HIGH-ENTROPY STRUCTURE AND ANTI-CORROSION PERFORMANCE OF AERO-ALUMINUM ALLOY INDUCED BY LASER SHOCK PROCESSING

LUO Xinmin [1], *WANG Xiang* [1], *CHEN Kangmin* [1,2], *LU Jinzhong* [3], *WANG Lan* [1], *ZHANG Yongkang* [4]
1) School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013
2) Analysis and Test Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013
3) School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013
4) School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210089
Correspondent: LUO Xinmin, professor, Tel: (0511)88780832, E-mail: luoxm@ujs.edu.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51275220 and 51105179)
Manuscript received 2014-05-25, in revised form 2014-09-10

ABSTRACT 7075 aluminum alloy is an ultra-high strength alloy containing Al, Zn, Mg, Cu and Cr elements, and is widely used in the aviation industry, but it has severe intergranular corrosion characteristics. The high-entropy alloys are composed of more than five major metallic elements and possess excellent corrosion resistance.

* 国家自然科学基金项目51275220和51105179资助
收到初稿日期: 2014-05-25, 收到修改稿日期: 2014-09-10
作者简介: 罗新民, 男, 1951年生, 教授
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00279



When laser shock, featuring ultra high energy as well as the thermodynamic and kinetic loading characteristics far-from-equilibrium states, acts on the surface of alloys with multiple elements, high-entropy alloy surface layer with specific properties may be obtained. In this work, surface modification of 7075-T76 aluminum alloy by laser shock was investigated. The microstructure, formation cause of the amorphous/nano-crystalline composite high-entropy alloy surface layer obtained by laser shock, hardness and corrosion resistance of the laser were analyzed by means of SEM and TEM. The results show that the adiabatic shear thermal effect induced by super high energy, ultra-fast process of laser shock causes surface alloy system to occur entropy increase effect and partitioning. The high mixing entropy contributes to the randomization increase of the alloy system. Thus, the elements in the system spontaneously self-organize in accordance with the law of Boltzmann. The dynamical formation of the nano-crystalline grains coordinates the thermodynamic equilibrium during the process. The strain-hardened layer is composed of amorphous microstructure and nanocrystalline grains, and the total depth of it reaches up to about 100 μm. After 1 time laser shock, the depth of the surface high entropy layer is about 20 μm, of which the diameter of the nanocrystalline grains is 6~8 nm. After 3 times laser shock, the thickness of the layer can increase to more than 40 μm, and the diameter of the nanocrystalline grains is 2~3 nm. Meanwhile, the intense ultra high strain-rate induced by the laser shock makes precipitates deform, producing parallelly distribution of deformation twins in order to balance the laser energy. After repeated laser shocks, the hardness of the amorphous/nanocrystalline layer gradually closes to that of the matrix of the alloy because of the disappearing of the support of grain boundaries to the strength, the dislocation strengthening effect in nano-crystalline grains, and the coherent relationship between precipitates and matrix. Due to that the amorphous microstructure can prevent galvanic effect around precipitates, and nano-crystalline has good chemical stability, the nano-crystalline/amorphous composite high-entropy layer on surface of 7075-T76 aluminum alloy induced by laser shock can significantly improve the corrosion resistance, and effectively block the intergranular corrosion of the alloy.

KEY WORDS laser shock, aero-aluminum alloy, surface modification, high-entropy alloy (HEA), amorphous, nano-crystalline grain, anti-corrosion

强激光与物质相互作用的研究一直是科学研究的前沿领域, 其中最突出的就是高压冲击波效应. 当短脉冲激光功率密度足够高时(>1 GW/cm^2), 材料表面能量转换层吸收激光能量迅速汽化, 同时形成急剧膨胀的高温稠密等离子体, 诱导产生向材料内部传播的高温高压冲击波, 可以用来改善金属材料表面力学性能和提高其表面的抗蚀性能[1~5]. 7075铝合金属Al-Zn-Mg多元系超硬铝, 是在航空领域得到广泛应用的超高强度变形铝合金. 但这种富含第二相的7×××系铝合金有晶间腐蚀倾向, 尤其是晶粒变形为长条状、晶界相互平行的型材. 在环境因素长期作用下, 晶间腐蚀沿着长度方向进行时, 材料就会被逐层分离, 使构件在厚度方向发生膨胀, 故剥蚀成为这种铝合金腐蚀的一种特殊形式, 民航飞机的大量维修任务由此而来.

Yeh等[6]提出了高熵合金的概念, 通过选择合适的合金体系, 可以得到具有弥散强化作用的纳米颗粒, 甚至非晶相结构. 高混合熵的合金系具有4大主要效应, 即热力学上的高熵效应、动力学上的迟缓扩散效应、晶体结构上的晶格扭曲效应和性质上的鸡尾酒效应. 这个新概念打破了传统合金化的设计思想, 开启了一个合金设计的新领域. 高熵合金因这些新效应而具有巨大的应用潜能, 逐渐引起了研究者的关注[7~9]. 目前高熵合金主要通过真空电弧炉熔铸得到块材, 即便是利用高熵合金进行表面改性的研究, 也大多是首先利用电弧熔炼获得高熵合金块材, 然后再通过其它方法将其用于表面改性工艺中, 如采用亚音速火焰喷涂技术获得高熵合金涂层, 这使得高熵合金应用于表面改性的工艺较为复杂, 在一定程度上阻碍了高熵合金的应用[10~14]. 另外, 铸态高熵合金的组织具有纳米化与非晶化倾向[15,16], 用激光重熔可在合金表面获得高熵合金涂层[17,18]. 可见, 利用高能可能使合金表层微结构发生重组. 激光冲击具有超高能量以及远离平衡态的热力学与动力学加载特点, 当其作用于合金表层时, 能否在多组元合金材料表面通过合金组元和微结构重组得到组织和性能特异的高熵合金表层值得探索. 因此, 本工作把激光冲击表层改性技术在多元铝合金材料表面制备成分与基体相同但性能与基体不同的合金层, 研究其微结构演变, 并考察其抗腐蚀性能.

1 实验方法

实验材料采用Al-Zn-Mg-Cu-Cr系时效硬化型

7075-T76铝合金, 其化学成分(质量分数, %)为: Zn 5.94, Mg 2.64, Cu 1.42, Cr 0.199, Zr 0.0151, Fe 0.172, Si 0.0925, Mn 0.0293, Ti 0.0244, Al余量. T76处理为在480 ℃加热2 h, 水淬, 在120 ℃时效5 h, 然后再在153 ℃时效16 h[19]. 激光冲击试样尺寸为40 mm×20 mm×2. 6 mm.

实验在GAIA-R系列Nd-YAG固体脉冲激光系统上进行. 激光器采用多模稳定谐振腔结构、Pockles晶体退压调Q工作方式. 其主要技术参数为: 输出为能量平顶分布光束, 激光脉冲输出能量≤12. 5 J, 能量稳定度的均方根值≤5.1, 输出光斑直径约为3 mm, 中心波长为1064 nm, 激光脉宽(FWHM)约为10 ns, 发散角为9. 52 mm· mrad, 最大重复频率为5 Hz. 激光冲击实验装置如图1所示. 冲击扫描路线采用纵横向均为半径搭接的方式, 对试样分别进行1~3次激光冲击. 在激光冲击之前, 试样表面用厚度为0. 1 mm的专用Al箔覆盖作为能量转化层, 用流动水作为约束层. 脉冲强激光使覆盖层等离子化, 诱导的冲击波轰击样品表面.

腐蚀实验参照GB/T 7998-2005铝合金晶间腐蚀测定方法进行. 用HVS-1000型数字显微硬度仪测试试样强化部位自表面沿深度方向的硬度分布. 用S-3400N扫描电子显微镜(SEM)观察激光冲击断面的微观组织演变, 用JEM-2100高分辨透射电子显微镜(TEM)对试样进行微结构分析. 激光冲击改性层薄膜试样先采用线切割沿深度方向切取预定大小的薄层试样, 然后从基体一侧向表面预减薄、再经凹坑减薄, 最后用双喷减薄. 双喷液由体积分数为94%乙醇和6%$HClO_4$组成, 温度和电压分别为−30 ℃和30 V, 最后在GL-6960离子减薄仪上进行双面减薄, 直至晶体样品薄区达到观察要求.

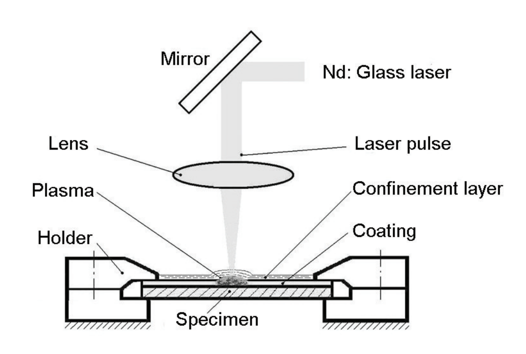


图1　激光冲击示意图

Fig.1 Schematic of laser shock processing

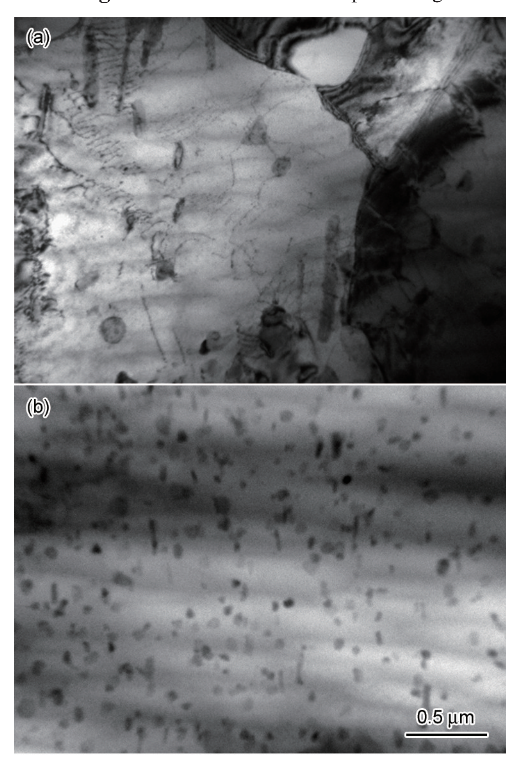


图2 7075-T76铝合金板原始组织的TEM像

Fig.2 TEM images of matrix (a) and precipitate (b) after aging in 7075-T76 aluminum alloy sheet

2　实验结果与分析

2.1　激光冲击前的原始组织

T76态Al-Zn-Mg-Cu-Cr系铝合金基体为饱和度降低了的合金固溶体, 其间分布着分散度较高的时效析出相, 这些在时效温度下从饱和固溶体中析出的微细质点, 其早期为GP区和η'相, GP区与基体呈共格关系, η'相与基体呈半共格关系, 最终合金中析出物为尺寸较大的η'和η相[20]. 图2为7075-T76铝合金板原始组织的TEM像, 图2a为基体的微结构状态, 可见原始晶界、杆状和较大的颗粒状析出物以及一些位错网络和缠结. 析出物中键槽状的为Mn相 (FeMn)Al_6, 长达数百纳米; 不规则的圆盘状为Cr相$Al_{18}Cr_2Mg_3$, 直径200 nm左右. 图2b为基体中时效析出相的弥散分布状态.

2.2　激光冲击表层结构形貌

图3为7075-T76铝合金经不同次数激光冲击表层的SEM像. 如图所示, 经不同次数激光冲击后, 表层结构形貌发生明显改变. 经腐蚀剂蚀刻后, 激光冲击应变层与基体都具有清晰的边界, 应变层总深度均在100 μm左右, 但在应变层中无法区分晶粒形貌. 值得注意的是, 冲击应变层都由2部分组成. 经1次激光冲击后, 在应变层中, 沿表层出现深度约为20 μm的薄层, 如图3a所示, 该层在经过3次激光冲击后厚度增加到40 μm以上, 但总的激光冲击应变层厚度基本未变(图3b), 说明铝材在激光冲击过程中, 表层内原来的晶粒组织在经受冲击塑性应变

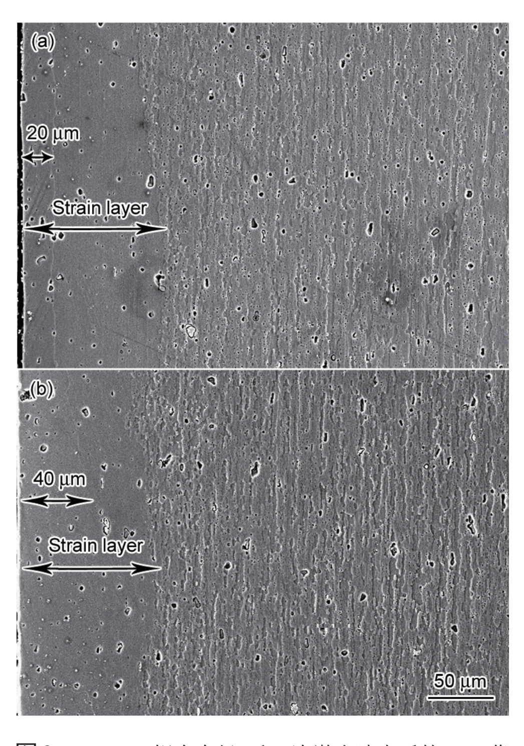


图3 7075-T76铝合金经1和3次激光冲击后的SEM像

Fig.3 SEM images of laser shocked layers of 7075-T76 aluminum alloy after 1 time (a) and 3 times (b) laser shock

后, 发生了组元和微结构的重组, 激光冲击次数对表面薄层的形成有显著影响. 而激光冲击应变层总深度主要与激光冲击能量有关, 也与新型GAIA激光器的激光束输出能量为平顶分布有关, 使激光能量在冲击层内呈均匀分布状态, 从而比在激光能量为Gauss分布状态下所获应变层的厚度更为均匀.

2.3 激光冲击后的表层硬度

图4为经不同次激光冲击后7075-T76铝合金的硬度分布曲线. 由图可见, 激光冲击对7075-T76铝合金表面硬度的影响明显, 但与一般激光冲击硬度变化规律有所不同. 在单次激光冲击情况下, 近表面出现硬度先降低的现象, 然后沿深度增加有所上升, 最高时超过实际试样所在状态基体硬度11%左右, 作用层深度可达80 μm以上, 然后又逐步下降到试材基体硬度; 而经过3次激光冲击以后, 冲击层最表面的硬度却趋于平缓, 与试样材料基体硬度基本持平.

2.4 激光冲击诱导的微结构演变

2.4.1 激光冲击表面层获得高熵演变的能量条件 激光冲击能量在材料表面具有高温效应. 由于激光冲击时间极短, 穿透深度又浅, 材料表面温度 T 与冲击时间 t 的关系为[21]:

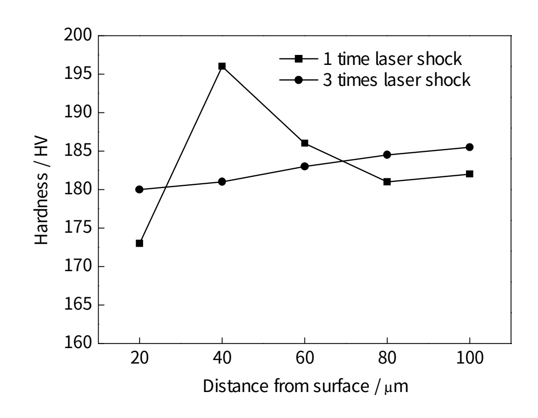


图4 7075-T76铝合金不同次数激光冲击后的硬度分布

Fig.4 Hardness of 7075-T76 aluminum alloy after 1 and 3 times laser shock

$$T_{(0,\tau)} = \frac{2Aq_0}{\lambda}\sqrt{\frac{at}{\pi}} \tag{1}$$

式中, A 为激光冲击光斑面积, m^2; $a=\lambda/\rho c$, 为导温系数, m^2/s; λ 为导热系数, W/(m·℃); ρ 为密度, kg/m^3; c 为比热容, J/(kg·℃); q_0 为激光入射到金属表面的功率密度, W/m^2. 因此,激光冲击金属表面达到熔点 T_m 所需时间 t_m 为:

$$t_m = \frac{\pi\rho c\lambda}{4A^2}\left(\frac{T_m}{q_0}\right)^2 \tag{2}$$

金属材料激光冲击采用的典型激光功率密度一般达到10^9 W/cm^2, 若不考虑金属物理特性的变化, 则激光冲击强化铝合金时, 达到金属表面熔点(660 ℃)所需时间 t_m=2. 61×10^{-3} ns.

2.4.2 单次激光冲击表面的微结构层 图5所示为激光冲击1次后7075-T76铝合金表层微观组织的TEM像. 激光冲击在基体中诱导产生大量位错及位错缠结,与原材料相比, 除时效析出相之外, 原本清晰的基体中呈现大量密集细小的深色点状组织, 说明激光冲击形变强化效果明显; 图5b为图5a中点状物的HRTEM像, 纳米晶组织直径为6~8 nm, 其余部分为非晶组织, 2种组织的边界状态无法区分, 说明在激光冲击的超高能量作用下, 材料表层晶粒内发生合金组元的重新配分(partitioning)和重结晶的过程, 由于激光冲击属于瞬态热过程, 过冷度极大, 在冲击层中, 重新结晶的过程使体系经历熵增过程, 即激光冲击造成冲击层内合金原子的混乱程度大大增加.

图6为单次激光冲击表面中典型微区的微结构TEM像及其电子衍射谱. 可以看到, 激光冲击层的微观组织和衬度比较均匀, 结合图5b可见, 该部分是非晶相和晶化相的混合组织区域, 即纳米晶均匀镶嵌于非晶相中, 说明激光冲击应变层在形成后,

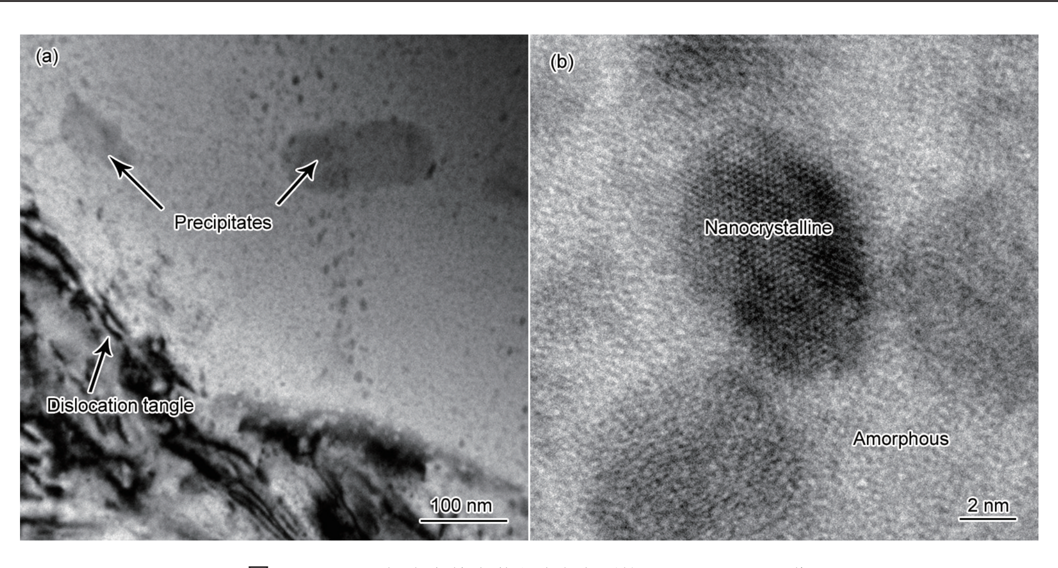


图5 7075-T76铝合金单次激光冲击表面的TEM和HRTEM像

Fig.5 TEM (a) and HRTEM (b) images of aluminum alloy 7075-T76 after 1 time laser shock

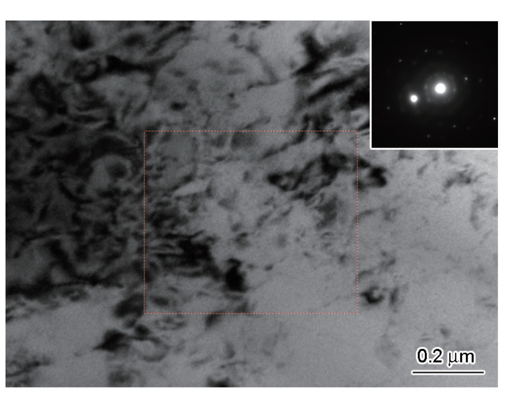


图6 7075-T76铝合金单次激光冲击表面中典型微区的微结构TEM像

Fig.6 TEM image of 7075-T76 aluminum alloy at micro-area in the laser shocked layer (The inset shows the corresponding SAED pattern)

既有非晶相, 也有晶化相, 原有组元发生了重新配分行为[22].

由于激光冲击强化的功率密度极高(>10^9 W/cm^2), 在高激光功率密度辐照下, 金属表面达到汽化点所需的时间均小于1 ns. 由于激光冲击强化的维持时间极短, 目前还不具备实时测量激光冲击温度场的条件. 故在激光冲击过程中, 由于作用深度浅、试样导热性好及表面与基体温差大, 熔融气态等离子体的瞬间凝固速率也在纳秒级, 所以能完全抑制热影响区 (HAZ), 这为非晶相的形成提供了极为有利的外部条件. 同时, 7075铝合金材质基本满足Inoue和Takauchi[23]提出的具有高的非晶合金形成能力的3大经验原则: (1) 主要组元元素在3个以上; (2) 主要组元原子半径差要大于12%; (3) 组元之间具有负的混合热焓. 所以, 7075铝合金组成中不同的原子尺寸和混合热焓在非晶的形成过程中起很重要的作用. 不同原子尺寸元素将导致晶体晶胞尺寸变大和晶体畸变能的出现, 晶体畸变能的影响将导致晶体稳定性的下降, 合金玻璃形成能力提高. 此外, 大尺寸原子能够与周围彼此约束的近邻原子形成类似网状结构或骨架结构, 这种结构的形成能够阻碍原子的扩散或原子团的迁移, 从而使体系内的有序化程度降低, 同时这种结构能够增强过冷熔体稳定性, 抑制晶体相的形核和长大, 增加非晶相形成的可能性[24]. 更重要的是, 7075铝合金中几乎所有的二元合金在整个成分范围内形成焓均为负值, 如Al-Si, Al-Mn 和 Al-Fe 组成的混合热焓分别达到−39395. 31, −46331. 42和−76730. 52 J/mol[25,26]. 可见, 各组元中混合热焓的负值差别很大. 大的负混合热焓能够加强各组元间的相互反应, 促进结构的无序性, 进而有利于非晶的形成.

从高熵合金形成的自由能角度分析, 激光冲击外场能量也必然带来合金体系自由能的改变, 其Gibbs自由能$\Delta G_{\rm conf}$遵循如下关系:

$$\Delta G_{\rm conf} = \Delta H_{\rm conf} - T_1 \Delta S_{\rm conf} \tag{3}$$

式中, $\Delta H_{\rm conf}$为混合焓, T_1为热力学温度, $\Delta S_{\rm conf}$为混合熵. 体系内大的负混合热焓伴随激光冲击的瞬时高温、超高能量以及原子混乱程度增加而带来的熵的增量, 不仅没有造成$\Delta H_{\rm conf}$与$\Delta S_{\rm conf}$之间的抗衡, 反而有利于增强各元素之间的相互溶解, 防止长程有序相结构和金属间化合物的形成. 激光冲击外场能量促进此部分熵增转化为合金中形成非晶态所需$\Delta G_{\rm conf}$的降低. 此时, 与激光冲击动态过程相关的$T\Delta S_{\rm conf}$比合金系固有的热力学参数$\Delta H_{\rm conf}$发挥着更

为主导的作用. 所以, 在激光冲击过程中, 熵增导致Gibbs自由能降低, 使非晶合金的形成具备充足的能量条件.

在激光冲击过程中, 等离子体形成的冲击波一旦完成, 温度急剧下降. 在所持续的时间段内足以使冲击层急剧冷却而形成非晶相. 当第一波冲击波轰击材料表面形成非晶组织后, 而本实验中频率为5 Hz, 待第二波冲击波轰击相邻表面区约需经0.2 s, 此时表面温度已下降. 尽管第二波冲击时有可能向周边散热, 但根据激光冲击不存在HAZ的加载特点, 即使有温升也会因热滞而不可能使非晶相完成晶化, 即无法对已形成的非晶层发挥全面的退火作用而形成全部的晶化组织.

但是, 非晶态在热力学上是一种亚稳态, 其自由能很高, 在一定条件下, 将自发向较低能量方向转化. 在激光冲击过程中, 等离子体温度高达3000 K以上, 使冲击光斑内的温度远高于合金的非晶转变温度, 因此激光冲击层在重复冲击的冷却过程中, 可能对前一道次冲击形成的非晶组织产生去玻璃化过程, 从而动态析出纳米晶[27,28]. 由于激光冲击的超快过程和超强的过冷, 这种远离平衡的状态可使形变层组织获得极大的形核率, 但又不可能获得在慢速凝固过程中的粗化时间及长大速率, 使得它们不可能长大而呈晶胚状态, 这成为激光冲击层中获得分散纳米晶的重要原因之一, 故在激光冲击结束后就会形成非晶与纳米晶共存的复合组织表层.

2.4.3 多次激光冲击表面熵增层的微结构 图7a所示为7075-T76铝合金激光冲击2次后的基体组织的TEM像, 可见许多极其弥散的黑色点状物, 这些黑点并非时效析出相, 因为已测得该合金中的析出相的尺度至少在50~100 nm以上, 如图7b所示.

7075铝合金成分复杂, 激光冲击的高能量和超快速提供了成分重组的能量条件, 可在形变区域里诱导产生绝热剪切热软化效应(adiabatic shear effect, ASE), 在激光冲击约束区内, 由于周围存在大量相对较冷的基体组织, 故激光冲击光斑内的绝热剪切区属于一种热力学孤立体系. 塑性功大部分体现为“热功能”, 促成材料软化和塑性流变加速, 另一部分则直接转化成微缺陷发展所需提供的能量[29,30]. 热力学孤立体系适用熵增定律. 根据多主元高熵合金设计理论, n种等量元素组成固溶体或非晶相时的摩尔熵变ΔS_1为:

$$\Delta S_1 = R\ln n \tag{4}$$

式中, R为普适气体常数. 由Boltzmann定律可知, 随着元素种类n的增加, 其混合熵增大. 7075铝合金中n>5. 在激光冲击过程中, 各元素极有可能按照Boltzmann定律重组, 使纳米晶组织处于协调地位, 从而为体系提供了一种良好的缓冲. 经过多次激光冲击以后, 纳米晶组织进一步细化，分布也更为弥散, 说明在多次激光冲击的反复绝热过程中, 材料表层内部原子间继续进行自发调整, 使高熵非晶组织更加符合Boltzmann关系的热力学要求, 同时使自调整后的纳米晶呈更加分散的状态. 因为原来尺寸较大的纳米晶组织在后续冲击中能继续通过配分(partitioning)贡献形成高熵非晶组织所需的原子, 以期达到结构与能量的相适应. 纳米晶实质上成为熵增所致非晶相的剩余相. 图8所示为激光冲击3次后基体的HRTEM像. 图8a中的形貌基本为非晶组织, 其中的黑色斑块可能为介稳过渡相; 图8b为非晶与纳米晶的混合组织. 此时, 纳米晶尺寸已减小至2~4 nm.

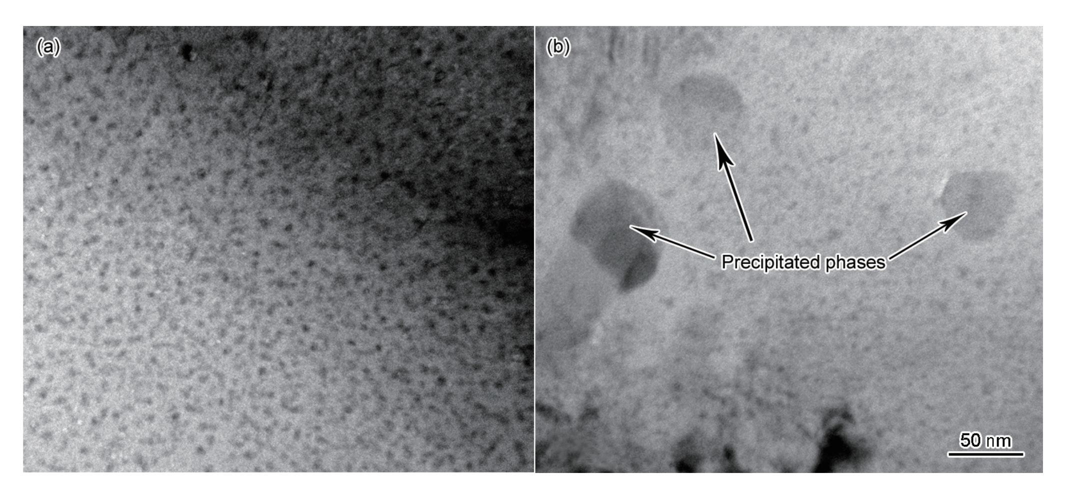


图7 7075-T76铝合金激光冲击2次的TEM像

Fig.7 TEM images of matrix (a) and precipitate morphology (b) in 7075-T76 aluminum alloy after 2 times laser shock

2.4.4 激光冲击层中析出相的应变　孪生是金属晶体塑性变形中除滑移外的另一种常见方式, 但由于受层错能因素等影响, 发生概率远低于滑移. 但在激光冲击诱导表层高熵化的7075-T76铝合金中, 首次在时效析出相中观察到了孪晶现象, 说明在发生高熵化的过程中, 富含时效析出相的表层内部产生了较大的内应力, 导致这些析出相发生孪晶应变现象, 这种现象在激光冲击其它合金材料中均没有发现[31]. 图9为激光冲击3次后的时效析出相以及该析出相与基体交界面的HRTEM像.

众所周知, 铝合金中的时效析出相属于金属间化合物, 其强度一般明显高于基体相, 在其它材料的激光冲击微结构演变研究中, 没有发现时效析出相发生塑性变形的指征, 大多表现为在其界面与基体的交界处由基体通过位错运动发生半共格或伪共格形式的塑变以适应激光冲击外场能量的作用[32]. 在激光冲击层中发现的时效析出相中的形变孪晶都呈平行的栅状分布, 这与在纯Fe, 不锈钢和钛合金激光冲击诱导产生的孪晶微结构十分相似. 在上述3种晶型材料中, 虽然孪晶宽度也均在纳米级, 但大多起源于晶界而终止于晶内[33], 表明在激光冲击的超高应变率作用于材料表层时, 析出相整体受到周边发生熵增基体的强大内应力, 在共格关系被破坏的情况下, 形成一种 "悬浮切变", 即在激光冲击下, 原始晶粒内发生高熵化演变时, 微观产

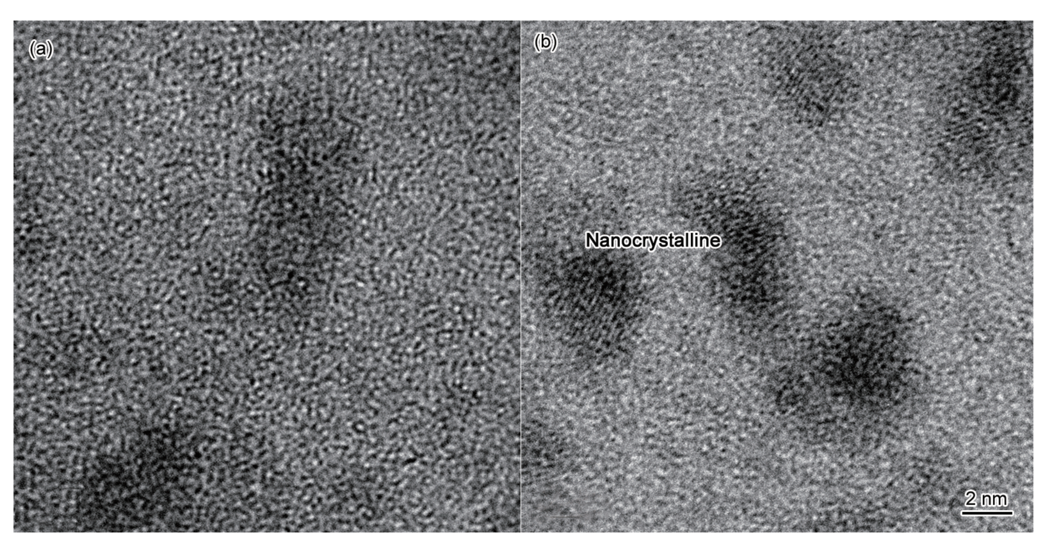


图8　7075-T76铝合金激光冲击3次后基体的HRTEM像

Fig.8 HRTEM images of the matrix of 7075-T76 aluminum alloy after 3 times laser shock

(a) amorphous structure

(b) composite microstructure of amorphous and nano-crystalline grains

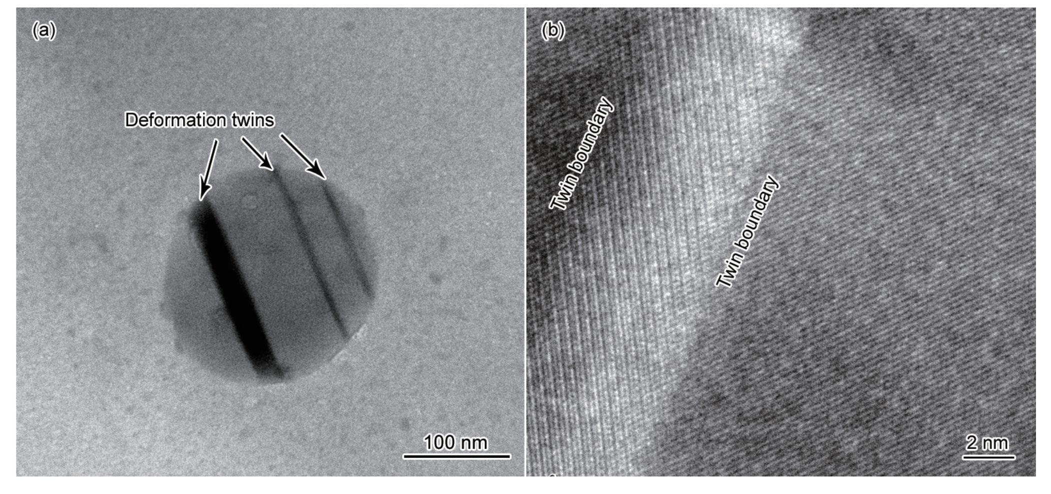


图9　7075-T76铝合金激光冲击3次后时效析出相中的形变孪晶的TEM和HRTEM像

Fig.9 TEM (a) and HRTEM (b) images of deformation micro-twins of precipitate in 7075-T76 aluminum alloy after 3 times laser shock

生了有利于诱导析出相整体切变的内应力, 而唯有切变方式更能与激光冲击的超高应变率相匹配, 从而形成贯通析出相的形变微孪晶. 由于fcc类型的铝合金属于层错能较高的晶体, 常规形变过程中一般观察不到孪晶[34], 而7×××系铝合金中的圆盘状时效析出相一般为hcp晶型的η相或其前驱体[35], 激光冲击后析出相中之所以出现这种孪晶现象, 可归结为激光冲击时的超高能量、超高应变率及高熵演变过程诱导的微观内应力.

至此可知, 多次激光冲击层硬度与基体基本持平现象与激光冲击诱导的表层微结构重组及材料冲击前的强化状态有密切关系. 由于7075-T76铝合金已处于高的固溶强化状态, 在经激光冲击的熵增过程中, 由于成分重组及微结构组成关系的改变使材料强度也随之改变. 激光冲击所获组织既非完全的纳米晶, 亦非完全的非晶态, 而是一种非晶/纳米晶复合组织, 其导致纳米晶被彼此孤立, 晶界对强度的支撑作用消失; 同时析出相与基体的共格联系被破坏, 使位错强化作用大大减弱, 虽然析出相本身也有一定程度的应变强化, 但因其处于“悬浮”状态, 难以正确评价其对表面强化的贡献, 但其参与激光冲击层内的整体应变, 吸收了部分能量, 有利于配合整体熵增过程的进行.

2.5 抗腐蚀性能

在实验室参照GB/T 7998-2005铝合金晶间腐蚀测定方法配制了pH值为7.5的NaCl溶液, 对激光冲击7075-T76铝合金进行腐蚀实验. 腐蚀后其表面和截面形貌如图10和11所示.

合金表面原先由基体与η相等析出相构成原电池腐蚀的情况发生了本质变化, 非晶和纳米晶复合结构不再能构成原电池的正负极, 而且基体组织中非晶和纳米晶复合材料表层本身的腐蚀特性也完全不同于激光冲击前该合金的腐蚀特性. 与未经激光冲击试样(图10a)腐蚀形貌相比, 激光冲击所获得的非晶和纳米化复合材料高熵合金表层耐腐蚀能

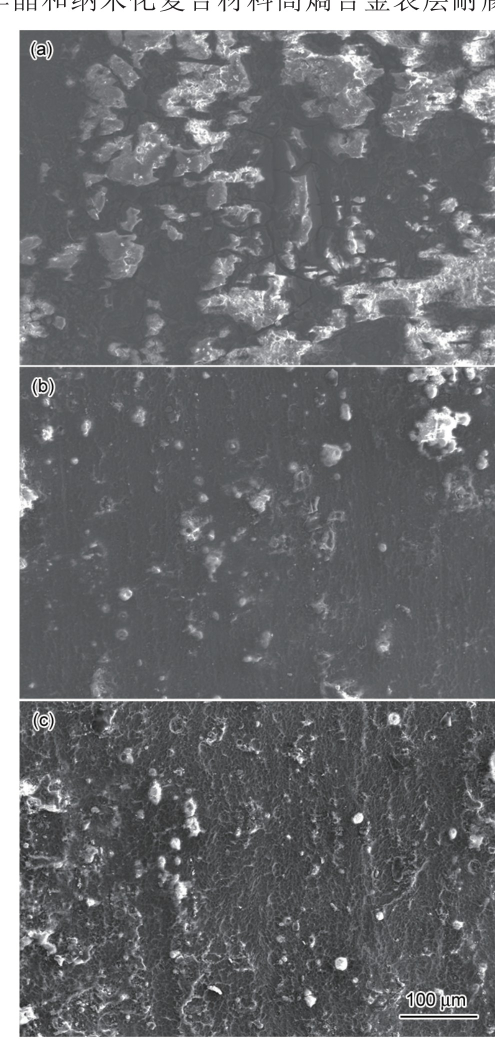


图10 7075-T76铝合金激光冲击样品腐蚀实验后的表面形貌

Fig.10 Surface morphologies of 7075-T76 aluminum alloy after corrosion test
(a) raw material
(b) after 1 time laser shock
(c) after 3 times laser shock

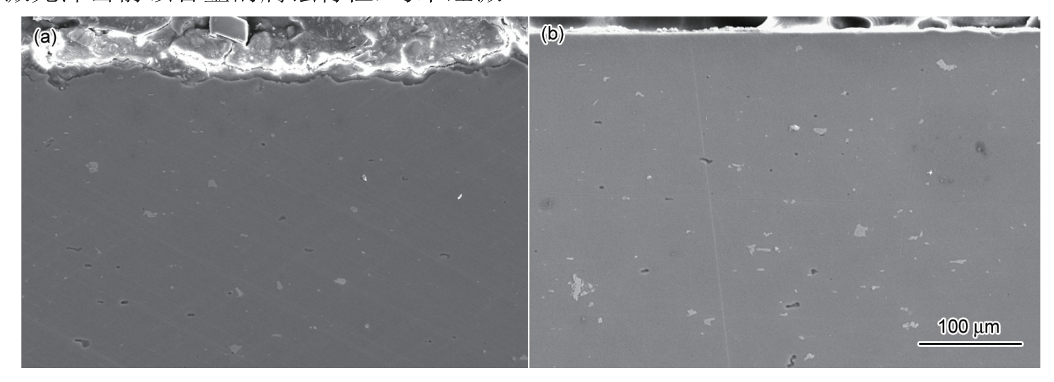


图11 7075-T76铝合金腐蚀实验后的截面形貌

Fig.11 Cross section morphologies of 7075-T76 aluminum alloy after corrosion test
(a) raw material (b) after 3 times laser shock

力比原材料有显著改善, 表面没有腐蚀所导致的裂纹, 白色絮状的腐蚀产物明显减少. 7××× 系铝合金中除 Al 之外还含有 Zn, Cu, Mg, Mn, Fe 等金属, 都有一定的化学活性, 在含有 Cl^- 的溶液中, 导致表面严重腐蚀, 在原材料表面则普遍出现了蚀坑. 从电化学角度来说, 腐蚀初期形成的蚀坑附近, 由于金属阳离子的出现而呈现阳性, 而样品表面被 Cl^- 包围, 呈现阴性, 从而在样品表面附近形成微电极. 在腐蚀坑中的阳极吸引了更多的 Cl^-, 导致腐蚀坑附近被进一步腐蚀, 从而增大试样表面的粗糙度. 由于 7075-T76 铝合金表面的非晶和纳米晶高熵结构合金层的特性和组织均匀性, 尽管 Cl^- 腐蚀对各元素具有选择性, 但样品表面基本呈均匀腐蚀形貌. 从图 11 可见, 激光冲击高熵合金表层表现出优良的耐蚀性能, 原始组织表面的蚀坑连续分布, 明显向深部发展, 而高熵合金表层完好无损.

3 结论

(1) 7075-T76 铝合金表面激光冲击获得的应变层总深度可达 100 μm 左右, 其表层微观组织特征为在非晶组织基体上弥散分布着大量纳米晶组织. 高熵层由 2 部分组成, 1 次冲击后的深度约为 20 μm，其中纳米晶直径为 6~8 nm, 经过 3 次激光冲击后该层厚度增至 40 μm 以上, 其中纳米晶直径为 2~3 nm.

(2) 7075-T76 铝合金表层获得的非晶组织和纳米晶的复合结构来源于激光冲击等离子体的瞬间高能高压作用诱导的合金体系混合熵增大, 多组元的高混乱度效应使材料表层合金体系发生重新配分.

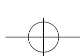
(3) 由于晶界对强度的支撑作用消失以及纳米晶中位错强化作用减弱, 同时时效析出相与基体的共格强化作用消失，经多次激光冲击后, 非晶/纳米晶组织层的硬度逐步与原材料基体硬度持平.

(4) 激光冲击的超高应变率使表层发生强烈应变, 层内微观应力使时效析出相发生整体塑性形变, 产生平行分布的形变孪晶, 协同吸收激光冲击能量.

(5) 激光冲击高熵结构层中非晶组织特殊的耐腐蚀性能和纳米晶粒的化学稳定性, 有效地改善了 7075-T76 铝合金的晶间腐蚀现象. 非晶组织还通过破坏原电池效应阻止时效析出相周围发生点蚀, 进一步防止腐蚀发生.

参考文献

[1] Fairand B P, Wilcox B A, Gallagher W J. *Appl Phys*, 1972; 43: 3893
[2] Gomez R G, Rubio G C, Ocaña J L. *Appl Surf Sci*, 2010; 256: 5828
[3] Hatamleh O, Lyons J, Forman R. *Int J Fatigue*, 2007; 29: 421
[4] Lu J Z, Luo K Y, Zhang Y K, Cui C Y, Sun G F, Zhou J Z, Zhang L, You J, Chen K M, Zhong J W. *Acta Mater*, 2010; 58: 3984
[5] Wu B, Wang S B, Guo D H, Wu H X. *Acta Opt Sin*, 2005; 25: 1352
(吴 边, 王声波, 郭大浩, 吴鸿兴. 光学学报, 2005; 25: 1352)
[6] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y. *Adv Eng Mater*, 2004; 6: 299
[7] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, Gao M C, Dahmen K A, Liaw P K, Zhao P L. *Prog Mater Sci*, 2014; 61(4): 1
[8] Daniel B, Miracle J D, Miller O N, Senkov C W, Michael D U, Tiley J. *Entropy*, 2014; 16: 494
[9] Ren M X, Li B S, Fu H Z. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2013; 23: 991
[10] Sun H F. *Master Thesis*, Shandong University of Science and Technology, Jinan, 2009
(孙宏飞. 山东科技大学硕士学位论文, 济南, 2009)
[11] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1075
(张 晖, 潘 冶, 何宜柱. 金属学报, 2011; 47: 1075)
[12] Chen M, Liu Y, Li Y X, Chen X. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 1020
(陈 敏, 刘 源, 李言祥, 陈 祥. 金属学报, 2007; 43: 1020)
[13] Song C H, Gan Z H, Lu Z H, Chen H J, Huang F. *J Mater Sci Eng*, 2011; 29: 747
(宋春晖, 甘章华, 卢志红, 陈汉杰, 黄 峰. 材料科学与工程学报, 2011; 29: 747)
[14] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L, Chen G L. *Rare Met Mater Eng*, 2007; 36: 2136
(周云军, 张 勇, 王艳丽, 陈国良. 稀有金属材料与工程, 2007; 36: 2136)
[15] Yu Y, Xie F Q, Zhang T B, Kou H C, Hu R, Li J S. *Rare Met Mater Eng*, 2012; 41: 862
(于 源, 谢发勤, 张铁邦, 寇宏超, 胡 锐, 李金山. 稀有金属材料与工程, 2012; 41: 862)
[16] Liu S Q, Huang W G. *Mater Eng*, 2012; (1): 5
(刘恕骞, 黄维刚. 材料工程, 2012; (1): 5)
[17] Zhang S, Wu C L, Wang C, Yi J Z, Zhang C H. *Acta Metall Sin*, 2014; 50: 555
(张 松, 吴臣亮, 王 超, 伊俊振, 张春华. 金属学报, 2014; 50: 555)
[18] Yue T M, Xie H, Lin X, Yang H O, Meng G H. *Entropy*, 2013; 15: 2833
[19] Zhang Y K, Xu X J, Luo Y, Song T, Wang H Y, Wu G C, Zhang Z Q. *Rare Met Mater Eng*, 2012; 41(Suppl 2): 612
(张允康, 许晓静, 罗 勇, 宋 涛, 王宏宇, 吴桂潮, 张振强. 稀有金属材料与工程, 2012; 41(增刊2): 612)
[20] Ning A L, Liu Z Y, Feng C, Zeng S M. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 1253
(宁爱林, 刘志义, 冯 春, 曾苏民. 金属学报, 2006; 42: 1253)
[21] Ren N F, Zhang Y K. *Appl Laser*, 1997; 17: 105
(任乃飞, 张永康. 应用激光, 1997; 17: 105)
[22] Tian Y Q, Zhang H J, Chen L S, Song J Y, Xu Y, Zhang S H. *Acta Metall Sin*, 2014; 50: 531



(田亚强, 张宏军, 陈连生, 宋进英, 徐 勇, 张士宏. 金属学报, 2014; 50: 531)
[23] Inoue A, Takauchi A. *Mater Trans*, 2002; 43: 1892
[24] Liang X B, Zhang Z B, Chen Y X, Xu B S. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 289
(梁秀兵, 张志彬, 陈永雄, 徐滨士. 金属学报, 2012; 48: 289)
[25] Wang Z L. *Master Thesis*, Northeastern University, Shenyang, 2009
(王志良. 东北大学硕士学位论文, 沈阳, 2009)
[26] Zhang J. *J Chin Rare Earth Soc*, 2006; 24(10): 40
(张 鉴. 中国稀土学报, 2006; 24(10): 40)
[27] Lang Y J, Cui H, Cai Y H, Zhang J S. *Chin J Mater Res*, 2012; 26: 143
(郎玉婧, 崔 华, 蔡元华, 张济山. 材料研究学报, 2012; 26: 143)
[28] Wang Y, Zhang W L, Sun D B, Li H Q. *J Mater Sci Eng*, 2006; 24: 292
(王 玉, 张文礼, 孙冬柏, 李辉勤. 材料科学与工程学报, 2006; 24: 292)
[29] Zhu L F, Li Y C, Hu X Z, Dong J. *Acta Mech Solid Sin*, 2005; 26: 37
(朱林法, 李永池, 胡秀章, 董 杰. 固体力学学报, 2005; 26: 37)
[30] Rosakis P, Rosakis A J, Ravichandran G, Hodowany J. *J Mech Phys Solids*, 2000; 48: 581
[31] Luo X M, Zhang J W, Ma H, Zhang Y K, Chen K M, Ren X D, Luo K Y. *Acta Opt Sin*, 2011; 31: 714002-1
(罗新民, 张静文, 马 辉, 张永康, 陈康敏, 任旭东, 罗开玉. 光学学报, 2011; 31: 714002-1)
[32] Luo X M, Chen K M, Zhang J W, Lu J Z, Ren X D, Luo K Y, Zhang Y K. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 667
(罗新民, 陈康敏, 张静文, 鲁金忠, 任旭东, 罗开玉, 张永康. 金属学报, 2013; 49: 667)
[33] Luo X M, Zhao G Z, Yang K, Chen K M, Zhang X N, Zhang Y K, Luo K Y, Ren X D. *Chin J Lasers*, 2011; 39: 0603001-1
(罗新民, 赵广志, 杨 坤, 陈康敏, 张晓柠, 张永康, 罗开玉, 任旭东. 中国激光, 2011; 39: 0603001-1)
[34] Sui M L, Wang Y B, Cui J P, Li B Q. *J Chin Electr Microsc Soc*, 2010; 29: 219
(隋曼龄, 王艳波, 崔静萍, 李白清. 电子显微学报, 2010; 29: 219)
[35] Wan C Y, Chen J H, Yang X B, Liu J Z, Wu C L, Zhao X Q. *J Chin Electr Microsc Soc*, 2010; 29: 455
(万彩云, 陈江华, 杨修波, 刘吉梓, 伍翠兰, 赵新奇. 电子显微学报, 2010; 29: 455)

(责任编辑:罗艳芬)

